

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 6 月 23 日 (23.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/056667 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 23/04, 町 1 番 1 4 号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP).
C08K 3/22, 3/30, H01B 3/44
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018343 (74) 代理人: 上野 登 (UENO, Noboru); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄三丁目 2 1 番 2 3 号 ケイエスイセヤビル 8 階 Aichi (JP).
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-416023
2003 年 12 月 15 日 (15.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社オートネットワーク技術研究所 (AUTONETWORKS TECHNOLOGIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 Mie (JP). 住友電装株式会社 (SUMITOMO WIRING SYSTEMS, LTD.) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 Mie (JP). 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 正史 (SATO, Masashi) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 松本 慎一 (MATSUMOTO, Shinichi) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CROSSLINKABLE FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION, AND INSULATED ELECTRICAL WIRE AND WIRE HARNESS EACH OBTAINED WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 架橋型難燃性樹脂組成物ならびにこれを用いた絶縁電線およびワイヤーハーネス

(57) Abstract: A crosslinkable flame-retardant resin composition excellent in flame retardancy, wearing resistance, flexibility, processability, and coordination to other materials. The composition comprises 100 parts by weight of a resin ingredient comprising (A) polyethylene having an MFR of 5 g/10 min or lower and a density of 0.90 g/cm³ or higher and (B) a polymer selected among (B1) an α -olefin (co)polymer, (B2) an ethylene/vinyl ester copolymer, (B3) an ethylene/ α, β -unsaturated carboxylic acid alkyl ester copolymer, and (B4) a styrene elastomer, 30 to 250 parts by weight of (C) a metal hydrate, and 1 to 20 parts by weight of (D) a zinc compound, wherein the content of the ingredient (A) is 30 to 90 wt.%, the content of the ingredient (B) is 70 to 10 wt.%, and the ingredient (B) has been acid-modified and/or (E) an organic functional coupling agent is further contained in an amount of 0.3 to 10 parts by weight.

(57) 要約: 難燃性、耐摩耗性、柔軟性、加工性、他材料との協調性に優れた架橋型難燃性樹脂組成物、これを用いた絶縁電線、ワイヤーハーネスを提供すること。(A) MFR 5 g/10 min 以下、密度 0.90 g/cm³ 以上のポリエチレン、(B1) α -オレフィン (共) 重合体、(B2) エチレン-ビニルエステル共重合体、(B3) エチレン- α, β -不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体、(B4) スチレン系エラストマーから選択される重合体 (B) を含む樹脂成分 100 重量部と、(C) 金属水和物 30~250 重量部、(D) 亜鉛系化合物 1~20 重量部を含む組成物であって、(A) 成分の含有率 30~90 重量%、(B) 成分の含有率 70~10 重量%、かつ、(B) 成分が酸変性されている又は (E) 有機官能性カップリング剤 0.3~10 重量部を更に含むあるいはその双方である組成物とし、これを絶縁電線、ワイヤーハーネスに用いる。

WO 2005/056667 A1

明細書

架橋型難燃性樹脂組成物ならびにこれを用いた絶縁電線およびワイヤーハーネス

5

技術分野

本発明は、架橋型難燃性樹脂組成物ならびにこれを用いた絶縁電線およびワイヤーハーネスに関し、さらに詳しくは、自動車などの車両部品、電気・電子機器部品などに用いられる絶縁電線の絶縁被覆材として好適な架橋型難燃性樹脂組成物ならびにこれを用いた絶縁電線およびワイヤーハーネスに関するものである。

10

背景技術

従来、自動車などの車両部品、電気・電子機器部品などの配線に用いられる絶縁電線の絶縁被覆材としては、一般に、難燃性に優れた塩化ビニル樹脂が広く用いられており、これに耐摩耗性などの機械的特性、柔軟性および加工性などの各種必要特性に応じて、可塑剤や安定剤などの添加剤が適宜配合され、また、これら添加剤の種類や配合量が調整されてきた。

15

しかしながら、塩化ビニル樹脂は、それ自身難燃性を備える反面、分子鎖中にハロゲン元素を有しているため、車両の火災時や電気・電子機器の焼却廃棄時の燃焼時に有害なハロゲン系ガスを大気中に放出し、環境汚染の原因になるという問題がある。

20

このような背景から、近年、ベース樹脂にポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂を用い、難燃剤として水酸化マグネシウムなどの金属水和物を添加した、いわゆるノンハロゲン系難燃性樹脂組成物が開発されてきたが、このノンハロゲン系難燃性樹脂組成物は、

25

難燃剤として金属水和物を多量に添加する必要があるため、引張強度や耐摩耗性などの機械的特性、柔軟性、加工性などが低下するという欠点があった。

そこで、このような欠点を補うため、例えば、特許第3280105号公報には、ポリエチレンまたは α -オレフィン共重合体とエチレン共重合体またはゴムとを含む樹脂成分中に、金属水和物、架橋助剤を添加し、さらに特定の官能基を含有させてなるノンハロゲン系の架橋型難燃性樹脂組成物が開示されている。

しかしながら、従来知られる架橋型難燃性樹脂組成物を絶縁電線の絶縁被覆材として用いても、次のような問題があった。すなわち、自動車などにおいては、一般に、複数の絶縁電線をひとまとまりに束ねて電線束とし、この電線束の外周に、テープ状、チューブ状またはシート状などの種々の形状からなる保護材を巻回することによりワイヤーハーネスとして使用することが多い。

この際、このワイヤーハーネスを構成する絶縁電線としては、絶縁被覆材としてノンハロゲン系難燃性樹脂組成物を用いたノンハロゲン系絶縁電線のみならず、これまでの実績などから、絶縁被覆材としてポリ塩化ビニルなどの塩化ビニル樹脂組成物を用いた塩化ビニル系絶縁電線などもふんだんに使用されている。

そのため、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線との混在を完全に避けるのは困難な状況にあり、このような状況の下、ノンハロゲン系絶縁電線が塩化ビニル系絶縁電線などと接触した状態で使用されると、電線束中のノンハロゲン系絶縁電線の絶縁被覆材が著しく劣化し、耐熱特性が悪化するという問題（他材料との協調性の問題）が生じることが判明した。

さらに、通常、電線束に巻回されるワイヤーハーネス保護材の基材は、塩化ビニル樹脂組成物などが多く用いられていることから、ノンハロゲ

ン系絶縁電線が塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材などと接触した状態で使用されても、協調性の問題が生じることが判明した。

これら問題の原因としては、詳細なメカニズムまでは解明されていないが、塩化ビニル系絶縁電線や塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材など
5 とノンハロゲン系絶縁電線とが接触すると、ノンハロゲン系難燃性樹脂組成物からなる絶縁被覆材中の酸化防止剤が著しく消費されるか、あるいは、酸化防止剤そのものが塩化ビニル系絶縁電線や塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材中に移行するためではないかと推測されている。
いずれにせよ、この種の劣化の問題を早期に解決する必要があった。

10 そこで、本発明が解決しようとする課題は、十分な難燃性、耐摩耗性などの機械的特性、柔軟性および加工性を有するとともに、他材料、特に、塩化ビニル系樹脂材料との協調性に優れた架橋型難燃性樹脂組成物を提供することにある。

また、絶縁被覆材として、上記架橋型難燃性樹脂組成物を用いたノン
15 ハロゲン系絶縁電線、このノンハロゲン系絶縁電線を含んだワイヤーハーネスを提供することにある。

発明の開示

これら課題を解決するため、本発明に係る架橋型難燃性樹脂組成物は、
20 (A) メルトフローレイト (MFR) が $5 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以下、密度が $0.90 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上のポリエチレン、(B) 下記 (B1) ~ (B4) から選択される少なくとも1種の重合体

(B1) α -オレフィン (共) 重合体、(B2) エチレン-ビニルエステル共重合体、(B3) エチレン- α, β -不飽和カルボン酸アルキルエ
25 テル共重合体、(B4) スチレン系熱可塑性エラストマー、
を含む樹脂成分 100 重量部と、(C) 金属水和物 30 ~ 250 重量部と、
(D) 亜鉛系化合物 1 ~ 20 重量部とを含む組成物であって、前記樹脂

成分中の (A) ポリエチレンの含有率が 30 ~ 90 重量%、(B) 重合体の含有率が 70 ~ 10 重量%であり、かつ、

前記 (B) 重合体のうち少なくとも 1 種が酸により変性されている、または、(E) 有機官能性カップリング剤 0.3 ~ 10 重量部をさらに含む、

5 あるいは、その双方であることを要旨とする。

ここで、前記 (D) 亜鉛系化合物は、硫化亜鉛であることが好ましい。

また、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線は、上記架橋型難燃性樹脂組成物を導体の外周に被覆してなることを要旨とする。

10 この際、上記ノンハロゲン系絶縁電線は、放射線、過酸化物またはシラン系架橋剤により架橋されていることが好ましい。

また、本発明に係るワイヤーハーネスは、上記ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束または上記ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束を、ノンハロゲン系樹脂組成物、塩化ビニル樹脂組成物または当該塩化ビニル樹脂組成物
15 以外のハロゲン系樹脂組成物を基材として用いたワイヤーハーネス保護材により被覆してなることを要旨とする。

本発明に係る架橋型難燃性樹脂組成物は、特定のメルトフローレイト (MFR) および密度により規定される (A) 成分のポリエチレンと、
(B1) α -オレフィン (共) 重合体、(B2) エチレン-ビニルエステル共重合体、(B3) エチレン- α, β -不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体および (B4) スチレン系熱可塑性エラストマーから選択
20 される少なくとも 1 種の重合体からなる (B) 成分とを特定配合比で含む樹脂成分に、(C) 金属水和物および (D) 亜鉛系化合物を特定量含有させ、加えて、(B) 成分を酸変性させるか、または、(E) 有機官能性
25 カップリング剤をさらに特定量含有させるか、あるいは、その双方を行うことにより、十分な難燃性、耐摩耗性などの機械的特性、柔軟性および加工性を維持しつつ、他材料、特に、塩化ビニル系樹脂材料との協調

性に優れた組成物を得ることが可能となったものである。

また、上記架橋型難燃性樹脂組成物を絶縁被覆材として用いた本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線、このノンハロゲン系絶縁電線を電線束中に含んだ本発明に係るワイヤーハーネスによれば、ノンハロゲン系絶縁電線が、
5 電線束中の塩化ビニル系絶縁電線、あるいは、電線束の外周を覆う塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材や当該塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材以外のハロゲン系ワイヤーハーネス保護材などと接触する形態で使用された場合でも、絶縁被覆材が著しく劣化することなく、長期にわたって十分な耐熱特性が発揮される。

10 そのため、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線およびワイヤーハーネスを、自動車などに使用すれば、長期にわたり高い信頼性を確保することができる。また、他材料との協調性に優れるため、ノンハロゲン系絶縁電線およびワイヤーハーネスの設計・配策自由度も向上する。

15 発明を実施するための最良の形態

以下、発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明に係る架橋型難燃性樹脂組成物は、

(A) メルトフローレイト (MFR) が $5 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以下、密度が $0.90 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上のポリエチレン、(B) 下記 (B1) ~ (B4)
20 から選択される少なくとも1種の重合体

(B1) α -オレフィン (共) 重合体、(B2) エチレン-ビニルエステル共重合体、(B3) エチレン- α, β -不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体、(B4) スチレン系熱可塑性エラストマー、

を含む樹脂成分 100 重量部と、(C) 金属水和物 30 ~ 250 重量部と、
25 (D) 亜鉛系化合物 1 ~ 20 重量部とを含む組成物であって、前記樹脂成分中の (A) ポリエチレンの含有率が 30 ~ 90 重量%、(B) 重合体の含有率が 70 ~ 10 重量%であり、かつ、

前記 (B) 重合体のうち少なくとも 1 種が酸により変性されている、または、(E) 有機官能性カップリング剤 0.3 ~ 10 重量部をさらに含む、あるいは、その双方である。初めに、本発明に係る架橋型難燃性樹脂組成物の各成分について説明する。

- 5 本発明における (A) 成分とは、メルトフローレイト (MFR) が $5 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以下、密度が $0.90 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上のポリエチレンである。具体的には、メルトフローレイト (MFR) が $5 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以下、密度が $0.90 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上の高密度ポリエチレン (HDPE)、中密度ポリエチレン (MDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) などが挙げられる。これらのうち、好ましくは、高密度ポリエチレン (HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) である。なお、これらは 1 種または 2 種以上併用して用いても良い。
- 10

- ここで、メルトフローレイト (MFR) は、 $5 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以下、
- 15 好ましくは、 $3 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以下、さらに好ましくは、 $2 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以下であることが望ましい。メルトフローレイト (MFR) が $5 \text{ g} / 10 \text{ min}$ を越えると、協調性などを満足しなくなる傾向が見られるからである。なお、メルトフローレイト (MFR) は、JIS K 6760 に準拠、または、JIS K 6760 と同等の規格に準拠して
- 20 測定される値である。

本発明における (B) 成分とは、(B1) α -オレフィン (共) 重合体、(B2) エチレン-ビニルエステル共重合体、(B3) エチレン- α, β -不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体および (B4) スチレン系熱可塑性エラストマーから選択される少なくとも 1 種の重合体である。

- 25 本発明における (B1) α -オレフィン (共) 重合体とは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセ

ン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、1,1-メチル-1-ドデセン、1,2-エチル-1-テトラデセンなどの α -オレフィンの単独もしくは相互
5 共重合体、または、エチレンとそれら α -オレフィンとの共重合体、あるいは、それらの混合物である。

なお、エチレンの単独重合体、すなわち、ポリエチレンを用いる場合、上記(A)成分のポリエチレンのようにメルトフローレイト(MFR)および密度は特に規定されるものではなく、任意のメルトフローレイト
10 (MFR)および密度を有する高密度ポリエチレン(HDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)などを用いることができる。

これらのうち、好ましくは、高密度ポリエチレン(HDPE)、直鎖状
15 低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、エチレン-プロピレン共重合体(EPM)である。

本発明における(B2)エチレン-ビニルエステル共重合体に用いられるビニルエステル単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン
20 酸ビニル、トリフルオル酢酸ビニルなどが挙げられる。これらのうち、好ましくは、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)である。なお、これらは1種または2種以上併用して用いても良い。

本発明における(B3)エチレン- α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体に用いられる α , β -不飽和カルボン酸アルキル
25 エステル単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチルなどが挙げられる。これらのうち、好ましくは、エチレン-アクリル酸エチル共重

合体 (E E A)、エチレンーアクリル酸ブチル共重合体 (E B A) である。
なお、これらは 1 種または 2 種以上併用して用いても良い。

本発明における (B 4) スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、
スチレンとブタジエン (またはスチレンとエチレンープロピレン) のブ
5 ロック共重合体およびその水添または部分水添誘導体などが挙げられる。
具体的には、スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合
体 (S E B S)、スチレンーエチレンープロピレンースチレンブロック共
重合体 (S E P S) などが挙げられる。これらのうち、好ましくは、ス
チレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体 (S E B S)、
10 スチレンーエチレンープロピレンースチレンブロック共重合体 (S E P
S) である。なお、これらは 1 種または 2 種以上併用して用いても良い。

(B) 重合体のうち少なくとも 1 種を酸により変性する場合、不飽和
カルボン酸やその誘導体などを用いることができる。具体的には、不飽
和カルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸などが挙げられ、また、
15 不飽和カルボン酸の誘導体としては無水マレイン酸、マレイン酸モノエ
ステル、マレイン酸ジエステルなどが挙げられる。これらのうち、好ま
しくは、マレイン酸、無水マレイン酸である。なお、これらは 1 種また
は 2 種以上併用して用いても良い。

(B) 重合体に酸を導入する方法としては、グラフト法や直接 (共重
20 合) 法などが挙げられる。また、酸変成量としては、重合体に対して 0 .
1 ~ 2 0 重量%、好ましくは、0 . 2 ~ 1 0 重量%、さらに好ましくは、
0 . 2 ~ 5 重量%が望ましい。酸変性量が 0 . 1 重量%未満であると、
耐摩耗性が低下する傾向が見られ、また、2 0 重量%を越えると、成形
加工性が悪化する傾向が見られるからである。

25 本発明における (C) 金属水和物は、難燃剤として用いるもので、具
体的には、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニ
ウム、水和珪酸マグネシウム、水和珪酸アルミニウム、塩基性炭酸マグ

ネシウム、ハイドロタルサイトなどの水酸基または結晶水を有する化合物などが挙げられる。これらのうち、好ましくは、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムである。難燃効果、耐熱効果が高く、経済的にも有利だからである。なお、これらは1種または2種以上併用して用いても

5 良い。

この際、用いる金属水和物の粒径は、種類によって異なるが、上記水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの場合、平均粒径 (d_{50}) が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。平均粒径が 0.1
10 μm 未満では、粒子同士の二次凝集が起こり、機械的特性が低下する傾向が見られるからであり、平均粒径が $20 \mu\text{m}$ を越えると、機械的特性が低下し、絶縁被覆材として用いた場合に、外観荒れなどが生じる傾向が見られるからである。

また、粒子表面はカップリング剤（アミノシラン、ビニルシラン、エ
15 ポキシシラン、アクリルシランなどのシラン系もしくはチタネート系など）または脂肪酸（ステアリン酸、オレイン酸など）などの表面処理剤により表面処理が施されていても良い。また、そのような表面処理を施さなくても、例えばインテグラルブレンド（配合剤として樹脂混合時に同時添加する）を行っても良く、特に限定されるものではない。なお、
20 カップリング剤は1種または2種以上併用して用いても良い。

本発明における（D）亜鉛系化合物としては、具体的には、硫化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、炭酸亜鉛などが挙げられる。これらのうち、好ましくは、硫化亜鉛である。なお、これらは1種または2種以上併用して用いても良い。

25 本発明における（E）有機官能性カップリング剤としては、ビニルシラン、アクリルシラン、エポキシシラン、アミノシラン系のカップリング剤などが挙げられる。これらのうち、好ましくは、ビニルシラン、ア

クリルシランである。なお、これらは1種または2種以上併用して用いても良い。

本発明において、(A)成分と(B)成分とを含む樹脂成分100重量部中における(A)成分と(B)成分のそれぞれの含有率は、(A)成分が30～90重量%、(B)成分が70～10重量%の範囲内にあり、好ましくは、(A)成分が40～90重量%、(B)成分が60～10重量%の範囲内、さらに好ましくは、(A)成分が50～80重量%、(B)成分が50～20重量%の範囲内から選択するのが良い。

(A)成分の含有率が30重量%未満、(B)成分の含有率が70重量%を越えると、耐摩耗性などが低下する傾向が見られ、(A)成分の含有率が90重量%を越え、(B)成分の含有率が10重量%未満になると、柔軟性、加工性などが低下する傾向が見られるからである。

本発明において、上記(C)金属水和物の含有量は、(A)成分と(B)成分とを含む樹脂成分100重量部に対して30～250重量部、好ましくは、50～200重量部、さらに好ましくは、60～180重量部である。

(C)金属水和物の含有量が、30重量部未満になると、難燃性などが低下する傾向が見られ、250重量部を越えると、柔軟性、加工性などが低下する傾向が見られるからである。

本発明において、(E)有機官能性カップリング剤をさらに含有させる場合、その含有量は、(A)成分と(B)成分とを含む樹脂成分100重量部に対して0.3～10重量部、好ましくは、0.4～8重量部、さらに好ましくは、0.5～4重量部である。

(E)有機官能性カップリング剤の含有量が、0.3重量部未満になると、耐摩耗性が向上せず、10重量部を越えると、有機官能性カップリング剤のブリードアウトなどが発生し、加工性などが低下する傾向が見られるからである。

以上、本発明における各成分について説明したが、本発明に係る架橋型難燃性樹脂組成物中には、必要に応じて、一般に添加される添加剤、例えば、熱安定剤（酸化防止剤、老化防止剤など）、金属不活性剤（銅害防止剤など）、滑剤〔脂肪酸系、脂肪酸アמיד系、金属せっけん系、炭化水素系（ワックス系）、エステル系、シリコン系など〕、光安定剤、造核剤、帯電防止剤、着色剤、難燃助剤（シリコン系、窒素系、ホウ酸亜鉛など）、カップリング剤（シラン系、チタネート系など）、柔軟剤（プロセスオイルなど）、架橋助剤（多官能モノマーなど）などを適宜添加することができる。

10 なお、本発明に係る架橋型難燃性樹脂組成物は、架橋助剤を必須成分として含有していないが、これは、架橋助剤を含有していなくとも架橋が可能であり、かつ、難燃性、耐摩耗性、柔軟性、加工性および協調性を満足するからである。もっとも、架橋性を高める観点から、架橋助剤を含有させることが望ましいといえる。

15 上述した本発明に係る架橋型難燃性樹脂組成物の製造方法としては、特に限定されるものではなく、公知の製造方法を用いることができる。例えば、成分（A）～（D）と、必要に応じて（E）成分や他の添加剤などを配合し、これらを通常のタンブラーなどでドライブレンドしたり、もしくは、バンバリミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、
20 ロールなどの通常の混練機で熔融混練して均一に分散し、得られた組成物または当該組成物からなる成形物を、放射線、過酸化物またはシラン系架橋剤などにより架橋すれば良い。なお、通常の混練機で熔融混練して均一に分散し、組成物または当該組成物からなる成形物を得ると同時に架橋物が得られるようにしても良く、特に限定されるものではない。

25 次に、本発明に係る架橋型難燃性樹脂組成物の作用について詳細に説明する。

当該組成物は、特定のメルトフローレイト（MFR）および密度によ

り規定される（A）成分のポリエチレンと、（B 1） α -オレフィン（共）重合体、（B 2）エチレン-ビニルエステル共重合体、（B 3）エチレン- α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体および（B 4）スチレン系熱可塑性エラストマーから選択される少なくとも1種の重合体からなる（B）成分とを特定配合比で含む樹脂成分に、（C）金属水和物および（D）亜鉛系化合物を特定量含有させ、加えて、（B）成分を酸変性させるか、または、（E）有機官能性カップリング剤をさらに特定量含有させるか、あるいは、その双方を行うことにより、十分な難燃性、耐摩耗性などの機械的特性、柔軟性および加工性を維持しつつ、他材料、特に、塩化ビニル系樹脂材料との協調性に優れた組成物を得ることが可能となったものである。

特に、当該組成物の重要な特性の一つである協調性は、特定のメルトフローレート（MFR）および密度により規定される（A）成分のポリエチレンと、（D）成分の亜鉛系化合物、好ましくは、硫化亜鉛とを使用することにより発揮される。例えば、（A）成分のポリエチレンに代えて、同じポリオレフィンである、ポリプロピレンを使用しても、協調性を全く発揮しないか、十分な協調性を得ることはできない。

次に、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線およびワイヤーハーネスの構成について説明する。

本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線は、上述した架橋型難燃性樹脂組成物を絶縁被覆材の材料として用いたものである。このノンハロゲン系絶縁電線の構成としては、導体の外周に直接、絶縁被覆材が被覆されていても良いし、導体とこの絶縁被覆材との間に、他の中間部材、例えば、シールド導体や他の絶縁体などが介在されていても良い。

また、導体は、その導体径や導体の材質など、特に限定されるものではなく、用途に応じて適宜定めることができる。また、絶縁被覆材の厚さについても、特に制限はなく、導体径などを考慮して適宜定めること

ができる。

上記ノンハロゲン系絶縁電線の製造方法としては、バンバリミキサー、加圧ニーダー、ロールなどの通常用いられる混練機を用いて熔融混練した本発明に係る架橋型難燃性樹脂組成物を、通常の押出成形機などを用
5 いて導体の外周に押出被覆した後、放射線、過酸化物またはシラン系架橋剤などにより架橋して製造することができ、特に限定されるものではない。

一方、本発明に係るワイヤーハーネスは、上記ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束または上記ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビ
10 ニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束が、ワイヤーハーネス保護材により被覆されてなる。

ここで、本発明に言う、塩化ビニル系絶縁電線は、塩化ビニル樹脂組成物を絶縁被覆材の材料として用いたものである。ここで、塩化ビニル樹脂とは、塩化ビニル単量体を主成分とする樹脂をいい、この樹脂は、
15 塩化ビニルの単独重合体であっても良いし、他の単量体との共重合体であっても良い。具体的な塩化ビニル樹脂としては、ポリ塩化ビニル、エチレン塩化ビニル共重合体、プロピレン塩化ビニル共重合体などが挙げられる。

なお、塩化ビニル系絶縁電線の絶縁被覆材以外の構成や電線の製造方
20 法については、上述したノンハロゲン系絶縁電線とほぼ同様であるので説明は省略する。

また、本発明に言う、単独電線束とは、上記ノンハロゲン系絶縁電線のみがひとまとまりに束ねられた電線束をいう。一方、混在電線束とは、上記ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含
25 み、これら絶縁電線が混在状態でひとまとまりに束ねられた電線束をいう。この際、単独電線束および混在電線束に含まれる各電線の本数は、任意に定めることができ、特に限定されるものではない。

また、本発明に言う、ワイヤーハーネス保護材は、複数本の絶縁電線が束ねられた電線束の外周を覆い、内部の電線束を外部環境などから保護する役割を有するものである。

本発明においては、ワイヤーハーネス保護材を構成する基材として、

- 5 ノンハロゲン系樹脂組成物、塩化ビニル樹脂組成物または当該塩化ビニル樹脂組成物以外のハロゲン系樹脂組成物を好適に用いる。

ノンハロゲン系樹脂組成物としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体などのポリオレフィンに、ノンハロゲン系難燃剤などの各種添加剤を添加してなるポリオレフィン系難燃性樹脂組成物や、上述した本発明に係る架橋型難燃性樹脂組成物などを用いることができる。

また、塩化ビニル樹脂組成物としては、上述した塩化ビニル系絶縁電線材料として説明したものをを用いることができる。

また、塩化ビニル樹脂組成物以外のハロゲン系樹脂組成物としては、

- 15 上記ポリオレフィンにハロゲン系難燃剤などの各種添加剤を添加したものなどが挙げられる。

なお、基材に用いられるこれらの樹脂組成物は、必要に応じて、シラン系架橋剤などの架橋剤や電子線照射などにより架橋されていても良い。

また、このワイヤーハーネス保護材の形態としては、テープ状に形成された基材の少なくとも一方の面に粘着剤が塗布されたものや、チューブ状、シート状などに形成された基材を有するものなどを、用途に応じて適宜選択して用いることができる。

ここで、本発明に係るワイヤーハーネスは、上述した電線束の種類とワイヤーハーネス保護材の種類により、次のような組み合わせのワイヤーハーネスを含んでいる。

- 25

すなわち、本発明に係るワイヤーハーネスは、ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束を塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材によ

- り被覆したワイヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単
独電線束をノンハロゲン系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイ
ヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束をハロ
ゲン系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネス、ノン
5 ハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる
混在電線束を塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイ
ヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少
なくとも含んでなる混在電線束をノンハロゲン系ワイヤーハーネス保護
材により被覆したワイヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビ
10 ニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束をハロゲン系ワイ
ヤーハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネスを含んでいる。

次に、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線およびワイヤーハーネス
の作用について説明する。

- 本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線、このノンハロゲン系絶縁電線を電
15 線束中に含んだ本発明に係るワイヤーハーネスによれば、ノンハロゲン系絶
縁電線が、電線束中の塩化ビニル系絶縁電線、または、電線束の外周を覆う
塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材や当該塩化ビニル系ワイヤーハーネ
ス保護材以外のハロゲン系ワイヤーハーネス保護材、あるいは、防水用
のゴム栓やグロメットなどと接触する形態（近接する形態も含む）で使
20 された場合でも、絶縁被覆材が著しく劣化することなく、長期にわたって十
分な耐熱特性が発揮される。

実施例

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに
よって限定されるものではない。

- 25 （供試材料および製造など）

本実施例において使用した供試材料を製造元、商品名、物性値などと
ともに示す。

(A) 成分

・高密度ポリエチレン<1>(HDPE<1>) [日本ポリケム(株)製、商品名「ノバテックHD HY331」、MFR=1.0 g/10 min (JIS K 6760)、密度0.950 g/cm³]

- 5 ・直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE) [日本ユニカー(株)製、商品名「DFDJ7540」、MFR=0.8 g/10 min (JIS K 6760)、密度0.930 g/cm³]

(B) 成分

(B1) 成分

- 10 ・高密度ポリエチレン<2>(HDPE<2>) [日本ポリケム(株)製、商品名「ノバテックHD HJ381」、MFR=11 g/10 min (JIS K 6760)、密度0.950 g/cm³]

- ・超低密度ポリエチレン(VLDPE) [デュポンダウエラストマー
ジャパン(株)製、商品名「エンゲージ8003」、MFR=1.0 g/10
15 min (ASTM D-1238)、密度0.890 g/cm³]

・変性高密度ポリエチレン(変性HDPE) [三井化学(株)製、商品名「アドマーHE040」]

・変性直鎖状低密度ポリエチレン(変性LLDPE) [三井化学(株)製、商品名「アドマーNF558」]

- 20 ・変性超低密度ポリエチレン(変性VLDPE) [三井化学(株)製、商品名「アドマーXE070」]

・エチレン-プロピレン共重合体(EPM) [JSR(株)製、商品名「EP961SP」]

- ・変性エチレン-プロピレン共重合体(変性EPM) [JSR(株)製、
25 商品名「T7741P」]

(B2) 成分

・エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA) [三井・デュポンポリケミカ

ル (株) 製、商品名「EV360」]

・変性エチレン-酢酸ビニル共重合体 (変性EVA) [三井・デュポンポリケミカル (株) 製、商品名「VR103」]

(B3) 成分

- 5 ・エチレン-アクリル酸エチル共重合体 (EEA) [三井・デュポンポリケミカル (株) 製、商品名「A-714」]

(B4) 成分

・スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体 (SEBS) [旭化成ケミカルズ (株) 製、商品名「タフテックH1041」]

- 10 ・スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体 (SEPS) [(株) クラレ製、商品名「セプトン2004」]

・変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体 (変性SEBS) [旭化成ケミカルズ (株) 製、商品名「タフテックM1913」]

- 15 (C) 成分

・水酸化マグネシウム [マーティンスベルグ (株) 製、商品名「マグニフィンH10」、平均粒径約 $1.0\mu\text{m}$]

(D) 成分

・硫化亜鉛<1> [和光純薬工業 (株) 製、商品名「硫化亜鉛」]

- 20 ・硫化亜鉛<2> [Sachtleben製、商品名「Sachtolith HD」]

(E) 成分

・アクリルシラン系カップリング剤 [GE東芝シリコン (株) 製、商品名「TSL8370」]

- 25 ・ビニルシラン系カップリング剤 [信越化学工業 (株) 製、商品名「KBM1003」]

その他の成分

・フェノール系酸化防止剤 [チバススペシャルティケミカルズ (株) 製、商品名「Irganox 1010」]

・イオウ系酸化防止剤 [シプロ化成 (株) 製、商品名「Seenox 412S」]

5 ・リン系酸化防止剤 [チバススペシャルティケミカルズ (株) 製、商品名「Irgafos 168」]

・金属不活性剤 [旭電化工業 (株) 製、商品名「CDA-1」]

・架橋助剤 [新中村化学工業 (株) 製、商品名「TMP TMA」]

比較成分

10 ・高密度ポリエチレン<2> (HDPE<2>) [日本ポリケム (株) 製、商品名「ノバテック HD HJ 381」、MFR=11 g/10 min (JIS K 6760)、密度 0.950 g/cm³]

・ポリプロピレン [日本ポリケム (株) 製、商品名「ノバテック EC 9」、MFR=0.5 g/10 分 (JIS K 6758)、密度 0.9

15 0 g/cm³]

・酸化亜鉛 [ハクスイテック (株) 製、商品名「亜鉛華 2 種」]

・アクリル酸亜鉛 [川口化学工業 (株) 製、商品名「アクター ZA」]

・ホウ酸亜鉛 [BOLAX (株) 製、商品名「ファイヤーブレイク ZB」]

なお、上記高密度ポリエチレン<2> (HDPE<2>) は、本発明

20 における (A) 成分から見れば比較成分であるが、(B) 成分から見れば、(B1) 成分に該当する。

(組成物および絶縁電線の作製)

初めに、二軸混練機を用いて、後述の表に示す各成分を混合温度 250℃にて混合した後、ペレタイザーにてペレット状に成形して本実施例

25 に係る組成物と比較例に係る組成物を得た。次いで、得られた各組成物を乾燥させた後、押出成形機により、軟銅線を 7 本撚り合わせた軟銅撚線の導体 (断面積 0.5 mm²) の外周に 0.3 mm 厚で押出被覆した。

次いで、得られた各絶縁電線に電子線を照射して絶縁被覆材を架橋させ、本実施例に係るノンハロゲン系絶縁電線および比較例に係るノンハロゲン系絶縁電線を作製した。なお、上記電子線の照射量は8 Mradとした。また、比較例19および比較例21については、電子線を照射しな
5 かった。

(試験方法)

以上のように作製した各絶縁電線について、難燃性試験、耐摩耗性試験、柔軟性試験、加工性試験および協調性試験を行った。以下に各試験方法および評価方法について説明する。

10 (難燃性試験)

JASO D611に準拠して行った。すなわち、本実施例に係るノンハロゲン系絶縁電線または比較例に係るノンハロゲン系絶縁電線を300 mmの長さに切り出して試験片とした。次いで、各試験片を鉄製試験箱に入れて水平に支持し、口径10 mmのブンゼンバーナーを用いて
15 還元炎の先端を試験片中央部の下側から30秒以内に燃焼するまで当て、炎を静かに取り去った後の残炎時間を測定した。この残炎時間が15秒以内のものを合格とし、15秒を超えるものを不合格とした。

(耐摩耗性試験)

JASO D611に準拠し、ブレード往復法により行った。すなわ
20 ち、本実施例に係るノンハロゲン系絶縁電線または比較例に係るノンハロゲン系絶縁電線を750 mmの長さに切り出して試験片とした。次いで、25℃の室温下にて、台上に固定した試験片の絶縁被覆材の表面を軸方向に10 mmの長さにわたってブレードを往復させ、絶縁被覆材の摩耗によってブレードが導体に接触するまでの往復回数を測定した。こ
25 の際、ブレードにかかる荷重は7 Nとし、ブレードは毎分50回の速度で往復させた。次いで、試験片を100 mm移動させて、時計方向に90℃回転させ、上記の測定を繰り返した。この測定を同一試験片につい

て合計 3 回行い、最低値が 1 5 0 回以上のものを合格とし、1 5 0 回未満のものを不合格とした。

(柔軟性試験)

- 5 本実施例に係るノンハロゲン系絶縁電線または比較例に係るノンハロゲン系絶縁電線を手で折り曲げた際の手感触により判断した。すなわち、触感が良好のものを合格とし、良好でないものを不合格とした。

(加工性試験)

- 10 本実施例に係るノンハロゲン系絶縁電線または比較例に係るノンハロゲン系絶縁電線の端末部の樹脂被覆部を皮剥した際に、ヒゲが形成されるか否かを確認し、ヒゲが形成されないものを合格とし、ヒゲが形成されるものを不合格とした。

(協調性試験)

以下の条件 A、条件 B の試験を行い、両条件ともに合格の場合に、協調性試験合格とした。

15 <条件 A>

- 絶縁被覆材としてポリ塩化ビニル (P V C) を導体の外周に押出被覆してなる P V C 電線 1 0 本と、本実施例に係るノンハロゲン系絶縁電線または比較例に係るノンハロゲン系絶縁電線 3 本とをランダムに束ねて混在電線束とした。次いで、この混在電線束の外周に、ワイヤーハーネス保護材としての P V C シートを被覆した後、さらにこの P V C シートの端部に、ワイヤーハーネス保護材としての P V C テープを 5 回巻き付け、ワイヤーハーネスを作製した。次いで、このワイヤーハーネスを 1 3 0 °C × 4 8 0 時間の条件下で老化させた後、混在電線束中より本実施例に係るノンハロゲン系絶縁電線または比較例に係るノンハロゲン系絶縁電線を取り出し、自己径巻き付けにより 3 本とも絶縁被覆材に亀裂が生じないものを合格とし、3 本のうち 1 本でも亀裂が生じたものを不合格とした。
- 20
- 25

<条件B>

- P V C電線 3 本と、本実施例に係るノンハロゲン系絶縁電線または比較例に係るノンハロゲン系絶縁電線 1 0 本とをランダムに束ねて混在電線束とした。次いで、この混在電線束の外周に、ワイヤーハーネス保護材としての P V Cシートを被覆した後、さらにこの P V Cシートの端部に、ワイヤーハーネス保護材としての P V Cテープを 5 回巻き付け、ワイヤーハーネスを作製した。次いで、このワイヤーハーネスを 1 3 0 °C × 4 8 0 時間の条件下で老化させた後、混在電線束中より本実施例に係るノンハロゲン系絶縁電線または比較例に係るノンハロゲン系絶縁電線
- 5 材としての P V Cシートを被覆した後、さらにこの P V Cシートの端部に、ワイヤーハーネス保護材としての P V Cテープを 5 回巻き付け、ワイヤーハーネスを作製した。次いで、このワイヤーハーネスを 1 3 0 °C × 4 8 0 時間の条件下で老化させた後、混在電線束中より本実施例に係るノンハロゲン系絶縁電線または比較例に係るノンハロゲン系絶縁電線
- 10 を取り出し、自己径巻き付けにより 1 0 本とも絶縁被覆材に亀裂が生じないものを合格とし、1 0 本のうち 1 本でも亀裂が生じたものを不合格とした。

以下の表 1 ～ 4 に組成物の成分配合および評価結果を示す。

表 1

	(A)成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
	HDPE <1> LLDPE	30	50	30 20	50	40 50	50	60	50	70	60
	(B)成分										
	(B1) HDPE <2> VLDPE 変性HDPE 変性LLDPE 変性VLDPE EPM 変性EPM (B2) EVA 変性EVA (B3) EEA (B4) SEBS SEPS 変性SEBS	30 40	20 30	30 20	10 30 20	50	40 50 30	20 30 30	20 30 30	20 30 30	20
	(C)成分										
	水酸化マグネシウム	30	250	90	100	40	90	120	80	90	150
	(D)成分										
	硫化亜鉛<1> 硫化亜鉛<2>	3	5	20	1	3	5	6	5 5	4	5
	(E)成分										
	アクリル系カップリング剤 ビニル系カップリング剤						0.3	10	3	2	
	その他の成分										
	フェノール系酸化防止剤 イオウ系酸化防止剤 リン系酸化防止剤 金属不活性剤 架橋助剤	3 1 1 2	4 1 0.5 1 4	3 2 0.5 2	5 2 1 1 4	4 1 4	2 1 0.5 1 3	4 1 0.5 2	3 1 0.5 1 2	2 0.5 1 1 4	3 1 0.5 4
	合計	140	365.5	217.5	214	152	202.8	243.5	200.5	204.5	263.5
	難燃性 耐摩耗性(回) 柔軟性 加工性 協調性:条件A :条件B	合格 233 合格 合格 合格 合格	合格 328 合格 合格 合格 合格	合格 227 合格 合格 合格 合格	合格 290 合格 合格 合格 合格	合格 218 合格 合格 合格 合格	合格 292 合格 合格 合格 合格	合格 393 合格 合格 合格 合格	合格 325 合格 合格 合格 合格	合格 606 合格 合格 合格 合格	合格 221 合格 合格 合格 合格

表 2

(A)成分	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
HDPE <1> LLDPE	60	50 20	30	70	60	60	60	30	30	90
(B)成分										
(B1) HDPE <2> VLDPE 変性HDPE 変性LLDPE 変性VLDPE EPM 変性EPM (B2) EVA 変性EVA (B3) EEA (B4) SEBS SEPS 変性SEBS	30	30	20	30	20	20	20 10	20	20	10
(C)成分										
水酸化マグネシウム	100	70	70	90	100	100	70	100	90	90
(D)成分										
硫化亜鉛 <1> 硫化亜鉛 <2>	5	3	15	4	5	5	5	3	5	5
(E)成分										
アクリルジエン系カップリング剤 ビニルジエン系カップリング剤				2						
その他の成分										
フェノール系酸化防止剤 イソチアゾン系酸化防止剤 リン系酸化防止剤 金属不活性剤 架橋助剤	4 1 1 4	3 2 0.5 0.5 2	3 1 1	3 1 4	2 0.5 0.5 2	2 0.5 0.5 2	2 0.5 0.5 2	3 1 1 3	3 1 1 4	4 1 1 4
合計	215	181	190	205	210	210	180	211	204	205
難燃性 耐摩耗性 (回) 柔軟性 加工性 協調性: 条件A : 条件B	合格 213 合格 合格 合格	合格 426 合格 合格 合格	合格 293 合格 合格 合格	合格 185 合格 合格 合格	合格 383 合格 合格 合格	合格 430 合格 合格 合格	合格 338 合格 合格 合格	合格 380 合格 合格 合格	合格 267 合格 合格 合格	合格 521 合格 合格 合格

表 3

(A)成分	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
HDPE <1> LLDPE HDPE <2> (※) PP (※)	20	95	50	70	30	40	50	50	60	60	70
(B)成分											
(B1) 変性VLDPE 変性EPM	30						20				
(B2) EVA 変性EVA	50				70	60	30	20 30	20 30		20 10
(B3) EEA (B4) SEBS 変性SEBS		5	20 30	10 20							
(C)成分											
水酸化マグネシウム	50	100	20	270	50	90	120	80	100	100	130
(D)成分											
硫化亜鉛 <1> 酸化亜鉛 (※) アクリル酸亜鉛 (※) ホウ酸亜鉛 (※)	5	5	5	3	3	5	4				0.5
(E)成分											
アクリルアミン系カップリング剤						0.1	15	3			
その他の成分											
フェノール系酸化防止剤	3	4	3	3	3	2	4	3	8	6	3
イオウ系酸化防止剤	1		2	2	1	1	1	1	2	6	1
リン系酸化防止剤	1	1	0.5	0.5	1	1	0.5	0.5	1	1	0.5
金属不活性化剤	4	4	2	4	4	4	3	2	4	2	4
架橋助剤											
合計	164	214	132.5	383.5	162	203.1	247.5	190.5	217	225	239
難燃性	合格	合格	不合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐摩耗性 (回)	42	550	168	320	98	116	328	306	328	375	592
柔軟性	合格	不合格	合格	不合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	合格	不合格	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	合格	合格	合格
協調性: 条件A	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格
: 条件B	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格

注) (※)印の成分は、比較成分である。

表 4

(A)成分	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22
HDPE <1> LLDPE HDPE <2> (※) PP (※)	20 40	60	50 20	50	50	50	80	60	60	60	60
(B)成分											
(B1) 変性VLDPE 変性EPM	20										
(B2) EVA 変性EVA	20	40	30	30 20	30 20	30 20		20	20	20	20
(B3) EEA (B4) SEBS 変性SEBS							20	20	20	20	20
(C)成分											
水酸化マグネシウム	100	90	90	90	90	90	70	90	90	90	90
(D)成分											
硫化亜鉛 <1> 酸化亜鉛 (※) アクリル酸亜鉛 (※) ホウ酸亜鉛 (※)	25			5	5	5	5			5	5
(E)成分											
アクリルジエン系カーボングリッド剤		2									
その他の成分											
フェノール系酸化防止剤	4	3	4	3	3	3	3	4	4	4	4
イオウ系酸化防止剤	1	1	2	1	1	1	1				
リン系酸化防止剤			0.5								
金属不活性剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
架橋助剤	4	2	4	4	4	4	3	4	4	4	4
合計	235	199	201.5	204	204	204	183	195	199	200	204
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐摩耗性 (回)	73	421	336	260	331	224	483	420	441	382	442
柔軟性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
協調性: 条件A	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
: 条件B	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格

注) (※)印の成分は、比較成分である。

上記表 3 および 4 によれば、比較例に係る架橋型難燃性樹脂組成物ならびにノンハロゲン系電線およびワイヤーハーネスは、難燃性、耐摩耗性、柔軟性、加工性および協調性の評価項目のうち、何れかに難点があることが分かる。

- 5 すなわち、より具体的には、比較例 1 および比較例 2 は、(A) 成分として、MFR が $5 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以下、密度が $0.90 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上のポリエチレンを規定量含んでいないので、耐摩耗性、柔軟性、加工性の何れかが低下する。

- 10 また、比較例 3 および比較例 4 は、(C) 成分として金属水和物を規定量含んでいないので、難燃性、柔軟性、加工性の何れかが低下する。

また、比較例 5 は、(B) 成分の重合体が酸により変性されておらず、かつ、(E) 成分として有機官能性カップリング剤を含んでいないので、耐摩耗性が不十分となる。

- 15 また、比較例 6 は、(E) 成分として有機官能性カップリング剤を含んではいるが、その配合量が規定量より少ないので、耐摩耗性が向上しない。

また、比較例 7 は、(E) 成分として有機官能性カップリング剤を含んではいるが、その配合量が規定量より多いので、カップリング剤のブリードアウトなどが発生し、加工性が低下する。

- 20 また、比較例 8 ～比較例 11、比較例 13 および比較例 14 は、(D) 成分として亜鉛系化合物を含んでいないか、または、規定量含んでいないので、協調性を満足しない。

また、比較例 12 は、(D) 成分である亜鉛系化合物を含んではいるが、その配合量が規定量より多いので、耐摩耗性などの他の特性が低下する。

- 25 また、比較例 15 ～比較例 17 は、(D) 成分として適切な亜鉛系化合物を用いていないので、協調性を満足しない。

また、比較例 18 は、(A) 成分として、MFR が $5 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以

下、密度が 0.90 g/cm^3 以上のポリエチレンを用いていないので、協調性を満足しない。

また、比較例 19～22 は、(A) 成分として、MFR が 5 g/10 min 以下、密度が 0.90 g/cm^3 以上のポリエチレンを用いずにポリプロピレンを用いているので、(D) 成分として亜鉛系化合物を添加しても協調性を満足しない。

これらに対して、上記表 1 および 2 によれば、本実施例に係る架橋型難燃性樹脂組成物ならびにノンハロゲン系電線およびワイヤーハーネスは、難燃性、耐摩耗性、柔軟性、加工性および協調性の全てに優れることが確認できた。

請求の範囲

1. (A) メルトフローレイト (MFR) が $5 \text{ g} / 10 \text{ min}$ 以下、
密度が $0.90 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上のポリエチレン、
- 5 (B) 下記 (B1) ~ (B4) から選択される少なくとも 1 種の重合体
(B1) α -オレフィン (共) 重合体、(B2) エチレン-ビニルエステル共重合体、(B3) エチレン- α, β -不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体、(B4) スチレン系熱可塑性エラストマー、
を含む樹脂成分 100 重量部と、
- 10 (C) 金属水和物 30 ~ 250 重量部と、
(D) 亜鉛系化合物 1 ~ 20 重量部とを含む組成物であって、
前記樹脂成分中の (A) ポリエチレンの含有率が 30 ~ 90 重量%、(B)
重合体の含有率が 70 ~ 10 重量%であり、かつ、
前記 (B) 重合体のうち少なくとも 1 種が酸により変性されている、ま
- 15 たは、(E) 有機官能性カップリング剤 0.3 ~ 10 重量部をさらに含む、
あるいは、その双方であることを特徴とする架橋型難燃性樹脂組成物。
2. 前記 (D) 亜鉛系化合物は、硫化亜鉛であることを特徴とする請求項 1 に記載の架橋型難燃性樹脂組成物。
- 20
3. 請求項 1 または 2 に記載の架橋型難燃性樹脂組成物を導体の外周
に被覆してなることを特徴とするノンハロゲン系絶縁電線。
4. 前記ノンハロゲン系絶縁電線は、放射線、過酸化物またはシラン
- 25 系架橋剤により架橋されていることを特徴とする請求項 3 に記載のノン
ハロゲン系絶縁電線。

5. 請求項 3 または 4 に記載のノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束または請求項 3 または 4 に記載のノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束を、ノンハロゲン系樹脂組成物、塩化ビニル樹脂組成物または当該塩化ビニル樹脂組成物以外のハロゲン系樹脂組成物を基材として用いたワイヤーハーネス保護材により被覆してなることを特徴とするワイヤーハーネス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L23/04, C08K3/22, 3/30, H01B3/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/22, 3/30, H01B3/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-193001 A (Fujikura Ltd.), 09 July, 2003 (09.07.03), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 2003-183451 A (Sumitomo Wiring Systems, Ltd.), 03 July, 2003 (03.07.03), Claims & EP 1319686 A & US 20030207979 A1	1-5
A	JP 2000-195336 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 14 July, 2000 (14.07.00), Claims (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 January, 2005 (06.01.05)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018343

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-53787 A (Yazaki Corp.), 28 February, 1995 (28.02.95), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 4-189855 A (Fujikura Densen Kabushiki Kaisha), 08 July, 1992 (08.07.92), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 3-197539 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 28 August, 1991 (28.08.91), Claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08L23/04, C08K3/22, 3/30, H01B3/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/22, 3/30, H01B3/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-193001 A(株式会社フジクラ)2003. 07. 09 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-183451 A(住友電装株式会社)2003. 07. 03 特許請求の範囲&EP 1319686 A&US 20030207979 A1	1-5
A	JP 2000-195336 A(古河電気工業株式会社)2000. 07. 14 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.01.2005

国際調査報告の発送日

25.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-53787 A(矢崎総業株式会社)1995. 02. 28 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-5
A	JP 4-189855 A(藤倉電線株式会社)1992. 07. 08 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-5
A	JP 3-197539 A(古河電気工業株式会社)1991. 08. 28 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-5